

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

57

X 51
66

X 51
70

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria del Commercio
e dell'Artigianato

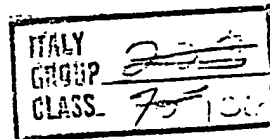
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE

714406

Int. Cl. C03c

Jenaer Glaswerk Schott & Gen. a Magonza (Germania)



RECORDED

Data di deposito: 4 febbraio 1964
Data di concessione: 1° ottobre 1966

Vetro al silicato, privo di ossido di piombo, avente un'elevata
resistenza elettrica specifica, per fusioni

5	L'invenzion priva, di ossi resistenza ele no particolar sieme con leg e possono tr go nella fabb	Italy - Patent No. 714,406	-990
10	I noti vetr con circa 57% di Al ₂ O ₃ , 5% di K ₂ O, 29% tre ad una bu gli usuali vet di ferro-niche	SILICATE GLASS FOR FUSION, FREE OF LEAD OXIDE AND HAVING HIGH ELECTRIC RESISTANCE especially adaptable for fusion with ferro- nickel-manganese alloy, applicable for making electronic tubes.	-3,10 40
15	con 48% di r sto ferro, un l vetri il poter dalla tempera resistenza ele la temperatu T _{K 100} . Il punt sido di piomb Questi vetr guenti ulterio	6/19/73 - 1s	nato dere ermi- 45 nbo, para- nbo, zione chi- 50 con-
20	T _{K 100} . Il punt sido di piomb Questi vetr guenti ulterio	R ₂ O-RO-SiO ₂ (B ₂ O ₃) K B ₂ Al ₂ O ₃ h ₂ C ₂ TiC ₂	55
25	$\alpha = 10^7 (20-300^\circ)/^\circ\text{C}$ = 94-96	1,4 — 2,0 % » » F 0 — 10,70% » » B ₂ O ₃ 0 — 4,00% » » Al ₂ O ₃ 0 — 1,00% » » Li ₂ O 0 — 2,00% » » CaO 0 — 3,00% » » TiO ₂	60
30	punto di trasformazione T _g (°C) = 420-440	Come agenti di chiarificazione servono As ₂ O ₃ e/oppure Sb ₂ O ₃ in quantità di 0,1-0,40 per cento in peso.	65
35	punto di rammollimento E _w (°C) = 625-650	I vetri secondo l'invenzione hanno una	70
	(γ = 10 ⁻¹⁰ poise)		

considerevole importanza pratica, poichè non si verifica più il pericolo di un annerimento dovuto all'ossido di piombo facilmente riducibile, per esempio durante la successiva lavorazione alla lampada.

Le proprietà dei vetri al silicato secondo l'invenzione sono sorprendenti, poichè in generale i vetri al silicato ad alta dilatazione termica contengono un forte tenore di alcali e pertanto possiedono solamente un esiguo potere elettroisolante (valori di $T_{K\ 100}$ compresi fra 190 e 270°C).

In simili vetri noti si consegue un'elevata resistenza elettrica specifica solamente con l'introduzione di un tenore di ossido di piombo relativamente elevato del 5-60% di PbO, per cui in pari tempo i punti di trasformazione, di rammollimento e di lavorazione di questi vetri si spostano verso valori

nettamente inferiori, nei confronti dei valori dei corrispondenti vetri privi di ossido di piombo. Contemporaneamente in questo modo si variano favorevolmente le caratteristiche tecniche di lavorabilità; alla lampada questi vetri sono molli.

L'importanza del tenere di ossido di piombo per vetri al silicato ad alto isolamento è generalmente noto, così che tutti i vetri di questo genere che si trovano in commercio ne contengono sempre percentuali relativamente elevate. Ciò si verifica anche per i vetri descritti nel brevetto germanico numero 1.089.525.

Per illustrare il campo di composizione secondo l'invenzione, la seguente tabella 1 contiene composizioni di vetri in percentuali ponderali con i valori fisici caratteristici interessanti.

T A B E L L A 1

	Vetro 1	Vetro 2	Vetro 3	Vetro 4	Vetro 5	Vetro 6	Vetro 7
SiO ₂	71,10	69,60	68,80	67,10	66,50	68,10	57,40
B ₂ O ₃			1,50		4,00		10,70
Al ₂ O ₃		2,00	1,00	3,00	4,00		3,00
Li ₂ O		0,50	0,30	1,00	1,00	0,50	
Na ₂ O	3,00	3,50	3,00	3,00	4,00	3,50	3,50
K ₂ O	13,50	12,50	13,50	12,00	13,00	13,50	16,40
BaO	8,90	10,40	10,00	12,50	5,50	7,40	7,00
CaO	1,50					2,00	
TiO ₂						3,00	
F	2,00	1,50	1,90	1,40	2,00	2,00	2,00
$\alpha \times 10^7$ (20-300°)/°C	94,5	92,9	92,6	91,0	90,0	91,50	93,70
Punto di trasformazione (°C)	441	439	436	433	446	447	507
Punto di rammollimento (°C)	646	656	663	661	672	663	681
$\eta = 10^{7,6}$ poise							
Punto di lavorazione (°C)	992	1022	1004	1012	988	988	936
$\eta = 10^1$ poise							
Punto $T_{K\ 100}$ (°C)	310	316	326	324	323	339	329
Densità (g/cc)	2,51	2,53	2,55	2,58	2,51	2,55	2,58
Tensione di fusione rispetto ad una lega di ferro-nichelio-manganese (m ₁ /cm)	+ 33	+ 63	+ 23	+ 61	+ 100	+ 97	+ 55

+ = tensioni di compressione; — = tensioni di trazione.

La caratteristica peculiare di questi vetri consiste nel fatto che essi presentano un tenore di fluoro e di ossido di potassio relativamente elevato, di 1,4-2,0% rispettivamente 12,0-16,4%, e fra le basi alcalino-terrose contengono di preferenza ossido di bario in quantità di 5,5-12,5%. Il tenore di ossido di sodio ammonta a circa 1/5 fino a 1/4 del tenore di ossido di potassio, il tenore di ossido di litio si aggira su 0-1,0%. Ossido di calcio e di titanio possono venire introdotti in percentuali relativamente piccole fino a 2,0% rispettivamente 3,0%. Una maggiore percentuale di questi due componenti dà luogo a vetri più tenaci; i punti di trasformazione, di rammollimento e di lavorazione vengono trasposti verso valori più elevati, il che comporterebbe specialmente difficoltà per la tecnica della lavorazione. Un tenore di acido borico fino al 4,0% riduce in modo assai considerevole la tendenza dei vetri alla cristallizzazione, senza influenzare apprezzabilmente gli altri valori fisici caratteristici. Aumentando il tenore di acido borico fino all'11% circa, si innalzano i punti di trasformazione e di rammollimento, come pure il valore $T_{K_{100}}$.

In tal caso non è più così buono l'adattamento ai materiali che prendono parte alla fusione, nei confronti delle tensioni, e lo stesso vale per la lavorabilità. Simili vetri corrispondono circa al limite superiore.

Il tenore di acido silicico viene determinato dai valori fisici caratteristici da rispettare (all'uopo servono a titolo di confronto gli analoghi valori dei vetri contenenti ossido di piombo inizialmente citati) e perciò dalle percentuali dei rimanenti componenti; esso si aggira fra circa 57,0 e 71,0%. I vetri secondo l'invenzione appartengono per la loro stabilità idrolitica secondo le norme germaniche DIN 12 111 alle classi idrolitiche III e IV, ossia al gruppo dei vetri più duri rispettivamente più molli per apparecchi.

In relazione ai loro valori fisici caratteristici i vetri secondo l'invenzione sono particolarmente adatti per fusioni o saldature nella fabbricazione dei tubi elettronici. Oltre ad un elevato potere elettroisolante, per lo più richiesto in questi casi, e ad una facile lavorabilità, i vetri presentano anche un buon adattamento ai materiali che prendono parte alla fusione, nei confronti delle tensioni. Come materiale che prendono parte alla fusione sono per lo più da prendere in considerazione i vetri al silicato a calce-soda e le leghe di ferro-nichelio-manganese inizialmente menzionate. Com'è noto la qualità di una fusione vetro/vetro ed in modo del tutto particolare di una fusione vetro/me-

tallo dipende dalle massime tensioni, che si verificano nella fusione durante il raffreddamento e che sussistono in essa alla temperatura di impiego e che compromettono più o meno la coesione dei materiali che prendono parte alla fusione a seconda della grandezza delle tensioni. Queste tensioni sono determinate da differenze nella dilatazione termica e dalla caratteristica di dilatazione dei materiali che prendono parte alla fusione. In via di principio esse possono venire ridotte ad un minimo, egualizzando il più possibile i coefficienti di dilatazione termica lineare medi dei due componenti della fusione fra la temperatura ambiente e la temperatura alla quale solidifica l'ultimo dei due componenti della fusione. Ciò significa che le due curve di dilatazione devono intersecarsi nella zona di solidificazione del componente a più basso punto di rammollimento. Però le due curve di dilatazione dei componenti della fusione non devono neppure avere un'eccessiva mutua distanza fra il punto di solidificazione e la temperatura ambiente, poichè altrimenti sussiste il pericolo che la fusione si screpoli durante il processo di raffreddamento. Le tensioni, che si verificano fra il punto di solidificazione e la temperatura ambiente, devono quindi venire pure tenute piccole. Per adattare un vetro ad esempio al molibdeno od al tungsteno, le cui curve di dilatazione hanno un andamento lineare, si può soddisfare alle precedenti esigenze variando il coefficiente di dilatazione del solo vetro. L'adattamento dei vetri secondo l'invenzione alla lega di ferro-nichelio-manganese è invece più difficile, perchè la dilatazione termica della lega non ha un andamento continuo, ma presenta un flesso intorno ai 350°C. Per soddisfare in questo caso alle esigenze, oltre alla dilatazione termica ha quindi importanza anche il punto di trasformazione, e precisamente si è constatato che l'adattamento è tanto migliore, quanto più sono bassi i punti di trasformazione dei vetri.

Per una fusione vetro/vetro valgono pure queste considerazioni, benchè in questo caso non si debbano soddisfare così rigorosamente le condizioni per una perfetta fusione a causa dell'affinità chimica dei componenti della fusione.

I bassi punti di trasformazione e la facilità di lavorazione dei vetri secondo l'invenzione vengono conseguiti, senza ridurre l'elevato potere elettroisolante, quasi esclusivamente con l'aggiunta di fluoro, tenendo il più possibile esigua l'aliquota di componenti, che danno luogo ad un aumento di tenacità. I bassi valori di tenacità dei vetri

(cfr. in tabella 1 T_g , R_w , V_A) rendono assai evidente questo effetto del fluoro, specialmente se si considera che questi valori sono inferiori ai valori di paragonabili vetri ad alto tenore di ossido di sodio. Per conseguire un'elevata resistenza elettrica specifica ci si avvale del fatto che un miscuglio degli ossidi alcalini in un determinato rapporto da luogo a valori di $T_{K 1.00}$ superiori a quelli che si riscontrano se nel vetro è contenuto un solo componente alcalino.

L'aggiunta di acido borico agisce nello stesso senso, però in questo caso l'importanza principale consiste nell'azione stabilizzatrice, al pari di quella del tenore di ossido di alluminio e di ossido di bario.

Le considerazioni svolte sull'adattamento dei componenti della fusione nei confronti delle tensioni vengono rese nel modo migliore dalle cosiddette curve polarimetriche. Queste curve polarimetriche consentono una indicazione quantitativa delle tensioni che si verificano in una fusione, in funzione della temperatura, ad esempio quando si riscalda o si raffredda una fusione vetro/vetro od una fusione vetro/metallo. Le tensioni vengono indicate in $m\mu/cm$, eseguendone la misura in uno dei componenti della fusione (vetro); esse vengono influenzate leggermente dalla velocità di riscaldamento o di raffreddamento. In generale esse vengono misurate con una velocità di $4^\circ/min$. Per le fusioni vetro/metallo particolarmente critiche si tende ad avere un valore di tensione zero alla temperatura ambiente, però secondo l'esperienza si possono ancora considerare ottime le fusioni con tensioni di compressione fino a $60 m\mu/cm$ nel vetro. Durante il riscaldamento od il raffreddamento, le risultanti tensioni non devono superare circa $200 m\mu/cm$ a compressione e circa $150 m\mu/cm$ a trazione.

La figura allegata contiene quattro curve polarimetriche, laddove per le curve 1-3 come uno dei componenti della fusione serviva sempre la stessa lega di ferro-nichelio-manganese inizialmente citata e come altro componente venivano usati vetro al piombo e 2 ulteriori vetri della tabella 1. La curva 4 riproduce le condizioni di tensione in una fusione vetro/vetro fra il vetro 4 della tabella 1 ed un usuale vetro a calce-soda con $\alpha \times 10^7 (20-300^\circ)/^\circ C = 98$ e $T_g = 503^\circ C$.

Nella rappresentazione le tensioni dirette verso l'alto (+) significano tensioni di compressione, mentre le tensioni dirette verso

il basso (—) rappresentano tensioni di trazione. Nella rilevazione delle curve la velocità di riscaldamento ammontava a $4^\circ/min$.

Sono indicati in particolare:

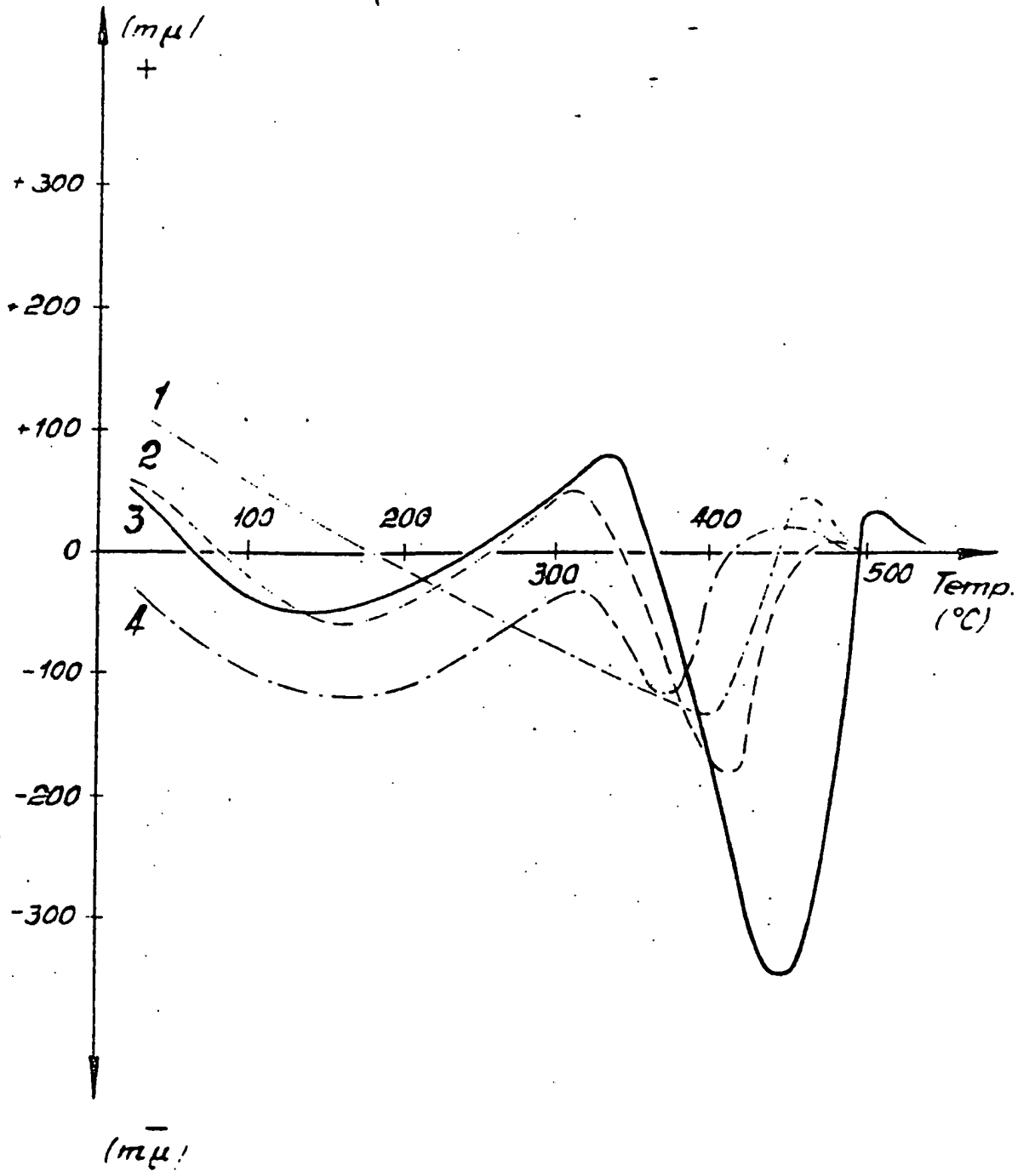
- curva 1: lega di ferro-nichelio-manganese + vetro al piombo
- curva 2: lega di ferro-nichelio-manganese + vetro 4
- curva 3: lega di ferro-nichelio-manganese + vetro 7
- curva 4: vetro 4 + vetro a calce-soda, tensione misurata nel vetro 4.

I vetri secondo l'invenzione fino al 4% circa di acido borico (vetro 1 - vetro 6 in tabella 1) forniscono tutti curve polarimetriche del tipo della curva 2. Aumentando il tenore di acido borico dal 4,0 al 10,70%, essi si avvicinano sempre più alla curva 3. Lo andamento delle tensioni nella fusione secondo la curva 2 si può definire ideale, essendo simmetrico rispetto all'asse di tensione zero a differenza dalla curva polarimetrica della fusione con vetro al piombo. Nel campo di temperatura inferiore fino a circa $400^\circ C$ l'andamento della curva 3 è equivalente alla curva 2, però presenta a circa $450^\circ C$ un forte secondo massimo di tensione di trazione di $350 m\mu/cm$. Dall'andamento delle curve 1-3 risulta chiaramente che i secondi massimi della tensione di trazione, con punti di trasformazione crescenti dei vetri per fusioni vengono trasposti verso temperature più elevate e verso maggiori valori di tensione di trazione, il che sottolinea ancora una volta le precedenti considerazioni. Le risultanti tensioni di trazione sono particolarmente importanti per la qualità della fusione, perchè com'è noto la resistenza dei vetri alla trazione ammonta circa soltanto ad un decimo della resistenza alla compressione.

La curva polarimetrica 4 dimostra in modo convincente la completa equivalenza dei vetri secondo l'invenzione con gli analoghi vetri al piombo, anche dal punto di vista delle tensioni nelle fusioni. Le tensioni risultanti secondo la curva 4 variano entro uno stretto campo di tolleranza; una simile fusione è da definire perfetta.

Per chiarire quanto si è detto in precedenza, la tabella 2 riporta la posizione dei due massimi di tensione di trazione, i relativi valori di tensione, nonchè i punti di trasformazione dei vetri per fusioni.

214406



T A B E L L A 2

	Punto di trasformazione del vetro per fusioni (°)	Posizione del 2° massi- mo di tensione di tra- zione (°)	Grandezza della tensio- ne di trazione (mμ/cm)	
5	curva 1	425	370	115
	curva 2	433	410	180
10	curva 3	507	450	350
RIVENDICAZIONI				
15	1. - Vetri al silicato, privi di ossido di piombo, aventi un'elevata resistenza elettri- ca specifica, per fusioni, particolarmente a-		datti per essere fusi con leghe di ferro-ni- chelio-manganese, caratterizzati dal fatto di possedere contemporaneamente un tenore relativamente elevato di ossido di potassio e di fluoro e la seguente composizione:	50
20	57,40 — 71,10% in peso SiO_2 3 — 4,00% » » Na_2O 12 — 16,40% » » K_2O 5,5 — 12,50% » » BaO 1,4 — 2,0 % » » F			55
25	0 — 10,70% » » B_2O_3 0 — 4,00% » » Al_2O_3 0 — 1,00% » » Li_2O 0 — 2,00% » » CaO 0 — 3,00% » » TiO_2			60
30	2. - Vetri al silicato, privi di ossido di piombo, secondo la riv. 1, caratterizzati dal fatto che il tenore di acido borico ammonta a 1,0-4,0%.		piombo, secondo le riv. 1 e 2, caratterizzati dal fatto che il tenore di ossido di bario è stato sostituito con 2,0% al massimo di CaO e/oppure con 3,0% al massimo di TiO_2 .	65
35	3. - Vetri al silicato, privi di ossido di			70

Allegato 1 foglio di disegni